

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23. 1. 2004

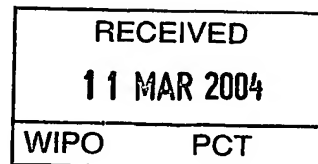
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月27日

出願番号  
Application Number: 特願2002-380774  
[ST. 10/C]: [JP2002-380774]

出願人  
Applicant(s): 株式会社トクヤマ

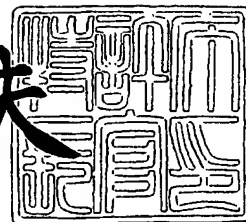


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 TTP0212272

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C01B033/18

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 - 1 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 大原 雅和

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 - 1 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 木村 稔

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 - 1 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 青木 博男

【特許出願人】

    【識別番号】 000003182

    【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

    【代表者】 中原 茂明

    【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ  
知的財産部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003584

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカ微粒子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  以下、BET 比表面積が  $20\sim300\text{m}^2/\text{g}$  であり、解析対象範囲  $50\text{nm}\sim150\text{nm}$  のフラクタル形状パラメータ  $\alpha_1$  が下記 (1) 式を、解析対象範囲  $150\text{nm}\sim353\text{nm}$  のフラクタル形状パラメータ  $\alpha_2$  が下記 (2) 式をそれぞれ満足する関係にあることを特徴とするシリカ微粒子。

$$-0.0068S + 2.548 \leq \alpha_1 \leq -0.0068S + 3.748 \quad (1)$$

$$-0.0011S + 1.158 \leq \alpha_2 \leq -0.0011S + 2.058 \quad (2)$$

(式中、S は、シリカ微粒子の BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を示す。)

【請求項 2】 ハロゲン濃度が  $50\text{ppm}$  以下である請求項 1 記載のシリカ微粒子。

【請求項 3】 ハロゲンを実質的に含有しないシリル化剤、シリコンオイル、金属アルコキシドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の処理剤によって表面処理されてなる請求項 1 または 2 記載のシリカ微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体封止用樹脂の充填材、電子写真用トナー外添剤、研磨剤、インクジェット紙コート層充填材、積層基板絶縁層充填材等として好適に使用できる新規なシリカ微粒子に関する。詳しくは、特殊な粒子形状を有し、これにより、樹脂等に高充填した場合の粘度上昇が抑制され、しかも、良好な補強性を示すことが可能なシリカ微粒子である。

【0002】

【従来の技術】

平均粒子径  $1\ \mu\text{m}$  以下のシリカ微粒子、例えば、クロロシランの火炎加水分解法によって製造されるヒュームドシリカ (所謂、乾式シリカ) は、半導体封止用樹脂の充填材として知られている (特許文献 1 参照)。

## 【0003】

近年、環境問題への意識の高まりから鉛フリー半田が使用されるようになり、基板への実装時に半導体パッケージが受ける温度がこれまで以上に高くなっている。その結果、実装時に半導体パッケージにクラック等の不良が発生する確率が上昇傾向にある。上記半導体パッケージの実装時の不良を低減せしめることを目的として、上記シリカ微粒子よりなる充填材の添加量を増大することが要求されるようになっている。

## 【0004】

ところが、上記ヒュームドシリカは、液体状態（熔融状態または溶液状態）の樹脂等に少量添加するだけで高い粘性を付与する効果があるため、その添加量を増大させた場合、半導体封止用樹脂の成形が困難となる事態を招き、その使用量が制限されるという問題を有する。

## 【0005】

また、上記ヒュームドシリカの高い粘性付与効果無くし、高充填を可能とするために、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 程度の球状の熔融シリカよりなる充填材を使用することも考えられるが、かかる方法によれば、確かに、充填する樹脂の粘度上昇が少なく、該充填材の充填率を上昇することができる。しかし、熔融シリカよりなる充填材の場合、これを高充填された樹脂の強度において改良の余地があった。

【特許文献1】 特開平1-161065号公報

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、樹脂等に高充填した場合の粘度の上昇が抑えられ、且つ、硬化後の樹脂において良好な強度を発現することが可能なシリカ微粒子を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記技術課題を解決すべく、シリカ微粒子についてその製造条件と得られるシリカ微粒子の増粘作用および樹脂強度補強性との関係について鋭意検討を行った。その結果、火炎加水分解法や火炎熱分解法のような火炎中における反応（以下、火炎反応法とも言う）によってシリカ微粒子を製造する際の条

件を特定の範囲に調整することにより、上記課題を解決し得るシリカ微粒子を得ることに成功した。そして、このようにして得られたシリカ微粒子と従来のヒュームドシリカとの間の構造上の相違について種々の観点から分析を行ったところ、上記のようにして得られたシリカ微粒子は、比表面積が同等の従来のヒュームドシリカと比べて、後述する粉末を構成する粒子の形状の複雑さが減少しているという知見を得るに至った。

#### 【0007】

一般に、粉末を小角X線散乱測定したときに得られる散乱パターンから決定されるフラクタル形状パラメータ ( $\alpha$  値) は、独立粒子の形状の複雑さの程度を表す指標となることが一般に知られている。すなわち  $\alpha$  値が4に近いほど粒子形状が真球状粒子に近い (真球状粒子の  $\alpha$  値は4) ことを示し、その値が小さくなるほど粒子形状がより複雑であることを示している。

#### 【0008】

本発明者等は前記特定の製造方法を採用することにより得られた本発明のシリカ微粒子と既存のシリカ微粒子について  $\alpha$  値を比較したところ、本発明のシリカ微粒子は、既存のシリカ微粒子に対して、解析対象範囲 50 nm ~ 150 nm の散乱パターンから求めた  $\alpha$  値 ( $\alpha_1$ )、および解析対象範囲 150 nm ~ 353 nm の散乱パターンから求めた  $\alpha$  値 ( $\alpha_2$ ) がそれぞれ特異な値を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0009】

すなわち、本発明は、平均粒子径が1  $\mu$ m以下、BET比表面積が20 ~ 300  $\text{m}^2/\text{g}$ であり、解析対象範囲 50 nm ~ 150 nm のフラクタル形状パラメータ  $\alpha_1$  が下記 (1) 式を、解析対象範囲 150 nm ~ 353 nm のフラクタル形状パラメータ  $\alpha_2$  が下記 (2) 式をそれぞれ満足する関係にあることを特徴とするシリカ微粒子である。

#### 【0010】

$$-0.0068S + 2.548 \leq \alpha_1 \leq -0.0068S + 3.748 \quad (1)$$

$$-0.0011S + 1.158 \leq \alpha_2 \leq -0.0011S + 2.058 \quad (2)$$

(式中、Sは、シリカ微粒子のBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を示す。)

## 【0011】

## 【発明の実施の形態】

本発明のシリカ微粒子は、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下、BET比表面積が $20\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ である。

## 【0012】

尚、上記平均粒子径は、レーザー回折散乱法により、また、BET比表面積は、窒素吸着法によって測定した値である。

## 【0013】

上記シリカ微粒子は、樹脂等に添加した場合の沈降による偏りを防止するため、また、後述する特定の粒子形状による効果を十分発揮せしめるためにも平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。

## 【0014】

シリカ微粒子のBET比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 未満では、そのシリカ微粒子を樹脂に添加して硬化させた場合、樹脂と相互作用するシリカ表面積が少ないため得られる硬化物に十分な強度を付与する事ができず、本発明の目的を達成することが困難である。

## 【0015】

一方、前記BET比表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ を超える高い比表面積を有するシリカ微粒子は、後述するフラクタル形状パラメータを満足したとしても、前記樹脂硬化物に十分な強度を付与するために必要な量のシリカ微粒子を樹脂に添加した場合、粘度の上昇が著しく、本発明の目的を達成することが困難である。

## 【0016】

本発明のシリカ微粒子のBET比表面積の範囲は、 $20\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは、 $25\sim 230\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $30\sim 150\text{m}^2/\text{g}$ である。

## 【0017】

本発明のシリカ微粒子の最大の特徴は、解析対象範囲 $50\text{nm}\sim 150\text{nm}$ のフラクタル形状パラメータ $\alpha_1$ が下記(1)式を、解析対象範囲 $150\text{nm}\sim 353\text{nm}$ のフラクタル形状パラメータ $\alpha_2$ が下記(2)式をそれぞれ満足し、且

つ、上記  $\alpha_1$  と  $\alpha_2$  とが  $\alpha_1 > \alpha_2$  の関係にあることである。

【0018】

$$-0.0068S + 2.548 \leq \alpha_1 \leq -0.0068S + 3.748 \quad (1)$$

$$-0.0011S + 1.158 \leq \alpha_2 \leq -0.0011S + 2.058 \quad (2)$$

(式中、Sは、シリカ微粒子のBET比表面積を示す。)

上記シリカ微粒子のフラクタル形状パラメータのうち、解析対象範囲50nm～150nmのフラクタル形状パラメータ  $\alpha_1$  は、複数の一次粒子が互いに融着した種々の形状および粒径を有する凝集粒子のうち、比較的小さな凝集粒子径範囲での形状の複雑さを示すものであり、また、解析対象範囲150nm～353nmのフラクタル形状パラメータ  $\alpha_2$  は、比較的大きな凝集粒子径範囲での形状の複雑さを示すものである。

【0019】

所謂ヒュームドシリカの例で代表されるように、シリカ微粒子の  $\alpha_1$  および／または  $\alpha_2$  の値が、上記範囲の下限未満の場合、前記平均粒子径、比表面積が本発明で規定する範囲を満足していたとしても、広い粒子径範囲で凝集粒子構造が複雑化しており、前記樹脂等の液体中に大量に添加した場合、液体保持能力が高く急激な粘度の上昇を招き、大量の充填が困難となる。また、 $\alpha_1$  および／または  $\alpha_2$  の値が、上記範囲の上限を超える場合は、樹脂等に添加した場合の粘度の上昇は少ないものの、熔融シリカに近い球状粒子構造となり、強度の発現において満足されるものではない。

【0020】

また、上記  $\alpha_1$  と  $\alpha_2$  とは、一般に、 $\alpha_1 > \alpha_2$  の関係にある。

【0021】

尚、 $\alpha_1$  および  $\alpha_2$  は、小角X線散乱測定により決定することができる。小角X線散乱測定によれば、通常のX線回折では得ることのできないナノメートル以上の周期構造に関する情報（構造の周期および頻度に関する情報）を得ることができるので、この情報に基づき  $\alpha$  値を決定することができる。例えば、ヒュームドシリカを小角X線散乱測定した場合には、ヒュームドシリカはその製造方法に由来して複数の一次粒子が互いに固結して種々の形状および粒径を有する極めて

強固な凝集粒子（または融着粒子）の集合体となっているために得られる小角X線散乱曲線は、種々の大きさの周期による散乱曲線の重ね合わせとなる。

#### 【0022】

従って、得られた小角X線散乱曲線を解析することにより、種々の大きさの周期構造の頻度に対応する“凝集（融着）粒子の形状の指標となるフラクタル性パラメータ（ $\alpha$  値）”を決定することができる。すなわち、小角X線散乱における散乱強度（ $I$ ）、散乱ベクトル（ $k$ ）およびフラクタル形状パラメータ（ $\alpha$ ）との間には下記式の関係があるので、横軸を  $k$ 、縦軸を  $I$  としてプロットした小角X線散乱曲線から  $\alpha$  値を決定することができる。

#### 【0023】

$$I \propto k^{-\alpha}$$

（但し、 $k = 4\pi\lambda^{-1} \sin\theta$ ）

尚、 $k$  の単位は  $\text{nm}^{-1}$  であり、 $\pi$  は円周率、 $\lambda$  は入射X線の波長（単位は  $\text{nm}$ ）、 $\theta$  はX線散乱角度（該  $\theta$  は検出器の走査角度を 0.5 倍した値である。）を意味する。

#### 【0024】

小角X線散乱曲線を得るためには、まず単色化されたX線をスリットおよびブロックを用いて細く絞り試料に照射し、検出器の走査角度を変化させながら、試料によって散乱されたX線を検出し、横軸を  $k$ 、縦軸を  $I$  としてプロットすればよい。

#### 【0025】

このとき両対数目盛りでプロットすれば散乱曲線の  $k$  における接線の傾きが  $-\alpha$  に等しくなるので  $\alpha$  値を求めることができる。また、粒子径を  $D$  とすると、 $D$  とX線散乱角度  $\theta$  と入射X線波長  $\lambda$  との間には、ブラッグの式（ $2D \sin\theta = \lambda$ ）の関係があるので、 $k$  と  $D$  の間には下記式の関係が成立する。

#### 【0026】

$$D = 2\pi k^{-1}$$

従って、図1に示すように、 $k$  と  $I$  の両対数プロットの横軸を  $\text{Log } k = -1.377 \sim -0.902$ （ $D = 50 \sim 150 \text{ nm}$ ）および、 $\text{Log } k = -1.7$



50～1.377 ( $D=150\sim353$  nm) で区切り、区切られた各々の範囲の曲線を直線で近似しその近似直線の傾きを求めることによって、各解析対象範囲毎のフラクタル形状パラメータである  $\alpha_1$  および  $\alpha_2$  を決定することができる。

#### 【0027】

本発明のシリカ微粒子は、上述した条件を満足するものであれば、その他の性状等は特に制限されないが、ハロゲン濃度が 50 ppm 以下、好ましくは、30 ppm 以下であることが、樹脂等に充填した場合、シリカ微粒子に起因する金属配線等の腐食を低減できるため好適である。

#### 【0028】

本発明のシリカ微粒子の製造方法は、特に制限されるものではなく、火炎加水分解法、火炎熱分解法、湿式沈殿法、ゾルゲル法等の製造方法によって得ることが可能である。その中でも火炎加水分解法や火炎熱分解法のような火炎中における反応によって得る方法は生産性や粒子同士の凝集の調整がし易い点、および高純度のシリカ微粒子を得やすい点で好適である。

#### 【0029】

より具体的な製造方法を例示すれば、珪素化合物をガス状で供給する供給口の外周に水素および／または炭化水素（以下、これらのガスを可燃性ガスと総称する。）並びに酸素をそれぞれ供給して外周炎を形成することにより、該珪素化合物をシリカ微粒子に変換し、更に、上記外周炎中で該シリカ微粒子を、BET 比表面積を  $20\sim300\text{ m}^2/\text{g}$  となるように相互に融着せしめ、次いで、熔融したシリカ微粒子を分散した状態で冷却するシリカ微粒子の製造方法である。

#### 【0030】

上記製造方法において、珪素化合物は、常温でガス状または液状であるものが特に制限なく使用される。例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサンなどのシロキサン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン、テトラメチ

ルシラン、ジエチルシラン、ヘキサメチルジシラザンなどの有機シラン化合物、モノクロロシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシラン等のハロゲン化珪素、モノシラン、ジシランなどの無機シラン化合物が挙げられる。

#### 【0031】

特に、上記珪素化合物としてシロキサン類および／またはシラザン類またはアルコキシシランを選択することにより、塩素等の不純物が著しく低減されたより高純度の珪素酸化物シリカ微粒子を得ることが可能であり、また、取扱い性も向上し、好ましい。

#### 【0032】

また、前記製造方法において、平均粒子径の調整、比表面積の調整は、原料となる珪素化合物の濃度およびバーナー出口流速、外周炎の長さ等を、また、フラクタル形状パラメータの値は、上記条件と共に、外周炎の温度を調節することによって行うことができる。

#### 【0033】

一般に、上記珪素化合物の濃度を上げると、平均粒子径は大きくなり、比表面積は小さくなり、また、フラクタル形状パラメータの値は大きくなる。また、バーナー出口流速を上げると、平均粒子径は小さくなり、比表面積は大きくなり、また、フラクタル形状パラメータの値は小さくなる。更に、外周炎の長さを長くすると、平均粒子径は大きくなり、比表面積は小さくなり、また、フラクタル形状パラメータの値は大きくなる。更にまた、外周炎の温度を上げると、平均粒子径は大きくなり、比表面積は小さくなり、また、フラクタル形状パラメータの値は大きくなる。

#### 【0034】

本発明のシリカ粒子の特徴であるフラクタル形状パラメータの値に特に影響を及ぼす条件は、バーナー出口の流速であり、かかる流速は、0.5～10m/秒の間で調整されることが好ましい。

#### 【0035】

本発明のシリカ微粒子は、その用途に応じて、ハロゲンを実質的に含有しない

シリル化剤、シリコーンオイル、金属アルコキシドからなる群から少なくとも1種選ばれる処理剤によってシリカ微粒子の表面を処理してもよい。

#### 【0036】

具体的なシリル化剤として、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、*o*-メチルフェニルトリメトキシシラン、*p*-メチルフェニルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*i*-ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、*i*-ブチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン等のシラザン類等が挙げられる。

#### 【0037】

また、シリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、脂肪酸変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコキシ変性シリコーンオイル、カルビノール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル等のシリコーンオイルが挙げられる。

#### 【0038】

また、更に金属アルコキシドを具体的に例示すれば、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、トリ-*n*-ブトキシアルミニウム、トリ-*s*-ブトキシアルミニウム、トリ-*t*-ブトキシアルミニウム、モノ-*s*-ブトキシジ-*i*-プロピルアルミニウム、テトラメ

トキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*s*-ブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*i*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、ジメトキシ錫、ジエトキシ錫、ジ-*n*-ブトキシ錫、テトラエトキシ錫、テトラ-*i*-プロポキシ錫、テトラ-*n*-ブトキシ錫、ジエトキシ亜鉛、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド、マグネシウムイソプロポキシド等が挙げられる。

#### 【0039】

上記表面処理剤を使用した表面処理の方法は公知の方法が何ら制限無く使用できる。例えば、シリカ微粒子を攪拌下に表面処理剤を噴霧するか、蒸気で接触させる方法が一般的である。

#### 【0040】

また、表面処理されたシリカ微粒子のハロゲン濃度も50ppm以下、好ましくは、30ppm以下とすることにより、充填したシリカ微粒子に起因する金属等の腐食を低減できるため好適である。

#### 【0041】

本発明のシリカ微粒子は、上述した樹脂充填材の他に電子写真用トナーの外添剤として好適に用いられる。より詳しく述べると、本発明のシリカ微粒子は電子写真用トナーに外添して流動性の改善や帯電性の制御、キャリアや感光体表面に対する付着性の制御などの目的に用いられ、接触面積を減少させて耐久性を改善する目的で用いられる材料として好適なシリカ微粒子である。

#### 【0042】

このような電子写真用トナーの外添剤として用いられるシリカは流動性向上のためには比表面積が大きく小粒子径で、接触面積の観点からも球状粒子であることが好ましい。

#### 【0043】

一方、付着防止用のシリカとしては、電子写真用トナー間の間隔を保持するために比較的大粒子径であることが好ましく、粒子形状は電子写真用トナー粒子がクリーニングブレードで除去され易くするために、ある程度の複雑さを備えてい

た方が好ましい。

#### 【0044】

本発明のシリカ微粒子は、形状的に両者の特徴を兼ね備えたシリカであり、電子写真用トナー外添剤シリカとして好適に使用することができる。

#### 【0045】

##### 【実施例】

本発明をさらに具体的に説明するため以下実施例および比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例における各種の物性測定等は以下の方法による。

#### 【0046】

##### 1. 小角X線散乱測定

シリカ微粒子を縦40mm、横5mm、厚さ1mmの貫通孔に充填し、充填した試料の両側を厚さ6 $\mu$ mのポリプロピレンフィルムで挟み込むことで保持したものを測定に供した。Kratzky U-slitを装備したマックスサイエンス社製二軸小角X線散乱装置(M18XHF22)を用いて、入射X線Cu-K $\alpha$ 線、管電圧40kV、管電流300mA、スリット幅10 $\mu$ m、検出器走査角度0.025度から0.900度で測定を行った。

#### 【0047】

##### 2. 平均粒子径測定

堀場製作所製レーザー回折散乱式粒度分布測定装置(LA-920)を用いて測定した。

#### 【0048】

##### 3. 比表面積測定

柴田理化学社製比表面積測定装置(SA-1000)を用いて、窒素吸着BET1点法により測定した。

#### 【0049】

##### 4. 粘度測定

ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ樹脂(エピコート815)にシリカ微粒子を4重量部添加し、常温において特殊機化工業社製ホモミキサーにて300

0 rpmで2分間分散させた後、摂氏25度の恒温槽に2時間静置し、BL型回転粘度計を用い60 rpmでの粘度を測定した。

### 【0050】

#### 5. 高充填時の樹脂硬化物の強度

下記に示す割合で種々の成分と配合し、加熱ロールで混練し、冷却した後粉碎しエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物を175℃に加熱した金型中で熱硬化させ、10mm×20mm×5mmのエポキシ樹脂硬化物を得た。このエポキシ樹脂硬化物10個を温度25℃、相対湿度80%に設定した恒温恒湿器に24時間静置後、250℃のオイルバスに10秒間浸し、クラックが発生した個数でエポキシ樹脂硬化物の強度を評価した。

### 【0051】

#### 〔エポキシ樹脂組成物配合〕

エポキシ樹脂（ビフェニル型エポキシ樹脂）：6.7重量％  
硬化剤（フェノールノボラック樹脂）：3.5重量％  
硬化促進剤（トリフェニルホスフィン）：0.2重量％  
離型剤（エステルワックス）：1.0重量％  
着色剤（カーボンブラック）：0.2重量％  
シランカップリング剤（エポキシシラン）：0.4重量％  
溶融球状シリカ（平均粒子径17μm）：83.0重量％  
シリカ微粒子：5.0重量％

#### 6. 不純物分析

ICP発光分光光度法、原子吸光光度法およびイオンクロマト法により、鉄、アルミニウム、クロム、ニッケル、ナトリウムおよび塩素の元素について定量した。

### 【0052】

#### 実施例1～4

酸素－水素炎で形成された外炎中において、表1に記載した各燃焼条件で、オクタメチルシクロテトラシロキサンを酸水素火炎中にて燃焼酸化させることによって、表2に示すシリカ微粒子を製造した。

## 【0053】

得られたシリカ微粒子の平均粒子径、BET比表面積、フラクタル形状パラメータ $\alpha_1$ 値、 $\alpha_2$ 値、粘度および樹脂硬化物強度を表1に併せて示す。何れの場合も、比較例に比べ、大きな粘度の増大は見られない。また、不純物測定結果を表3に示す。

## 【0054】

## 比較例1～5

市販品のヒュームドシリカ粒子および溶融シリカ粒子について、平均粒子径、BET比表面積、フラクタル形状パラメータ $\alpha_1$ 値、 $\alpha_2$ 値、粘度および樹脂硬化物強度を表2に示す。

## 【0055】

但し、比較例1～3ではエポキシ樹脂組成物作成時に粘度が高くなり過ぎたため、加熱ロールでの混練が不可能となり、樹脂硬化物強度を測定できなかった。不純物測定結果を表3に示す。

## 【0056】

【表1】

表1

	燃焼条件				
	A (モル)	水素 (モル)	シリカ1モル に対する理論 燃焼熱量 (kcal)	酸素 (比率)	平均ガス 供給速度 (m/秒)*1
実施例1	1	160	2753	1.0	1.0
実施例2	1	40	1025	2.1	1.1
実施例3	1	160	2753	1.6	0.9
実施例4	1	160	2753	2.1	1.1

\*1 標準状態の値である。

また、表中Aは、オクタメチルシクロテトラシロキサンである。

【表 2】

表2

	シリカ微粒子					
	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	比表 面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\alpha_1$	$\alpha_2$	粘 度 (cPs)	樹脂硬化物強度 (試料 10 個 に対するクラック 発生試料数)
実施例1	0.2	35	2.766	1.293	1090	1
実施例2	0.2	65	2.367	1.706	1280	0
実施例3	0.1	110	2.199	1.233	1360	0
実施例4	0.1	150	1.882	1.294	1460	0
比較例1	0.2	63	2.031	1.023	1750	未測定*2
比較例2	0.1	82	1.635	0.931	1800	未測定*2
比較例3	0.1	145	1.386	0.914	1980	未測定*2
比較例4	0.4	11	3.112	2.135	950	8
比較例5	0.6	6	3.314	1.867	880	10

\*2 エポキシ樹脂組成物作成時に粘度が高くなり過ぎたため、加熱ロールでの混練が不可能となり、樹脂硬化物強度を測定できなかった。

【表 3】

表3

	不純物元素の種類と量(ppm)					
	Fe	Al	Ni	Cr	Na	Cl
実施例1	<20	<5	<5	<5	<3	<3
実施例2	<20	<5	<5	<5	<3	<3
実施例3	<20	<5	<5	<5	<3	<3
実施例4	<20	<5	<5	<5	<3	<3
比較例1	<20	<5	<5	<5	<3	<50
比較例2	<20	<5	<5	<5	<3	<50
比較例3	<20	<5	<5	<5	<3	<50
比較例4	<20	<5	<5	<5	<3	<3
比較例5	<20	<5	<5	<5	<3	<3

## 【発明の効果】

以上の説明より理解されるように、本発明のシリカ微粒子は、例えば、半導体封止用樹脂（硬化前）に大量に添加しても粘度が増大し難いという特徴を有するため、かかる封止材用樹脂の充填材のみではなく、研磨剤やインクジェット紙コート層のように、粘度を増大させずに充填材の添加量を増やしたい用途にも好適である。

## 【0057】

また、本発明のシリカ微粒子は、形状的に球状粒子と複雑な構造の粒子両者の



特徴を兼ね備えたシリカであり、電子写真用トナー外添剤シリカとして好適に使用することができる。

【0058】

すなわち、本発明のシリカ微粒子は、半導体封止用樹脂の充填材、電子写真用トナー外添剤、研磨剤、インクジェット紙コート層充填材、積層基板絶縁層充填材等として好適に使用することができる。

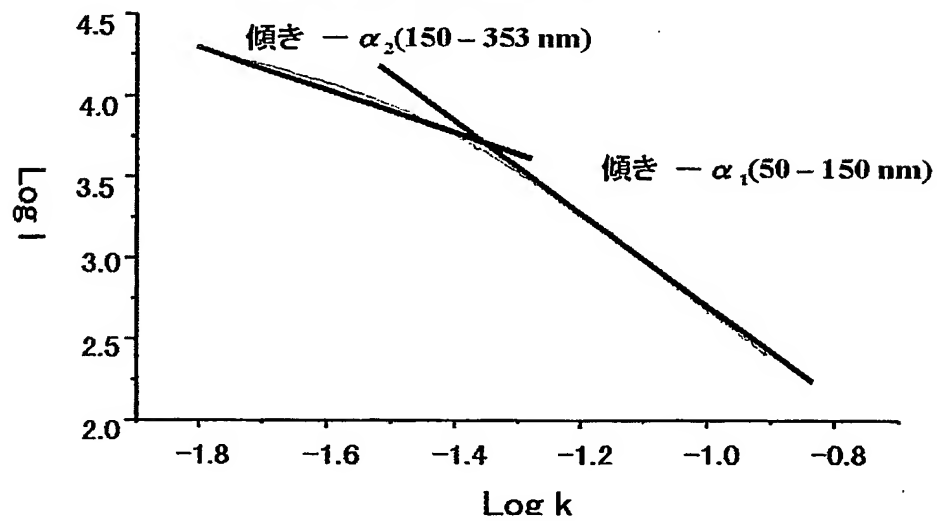
【図面の簡単な説明】

【図1】 無機粉体を小角X線散乱測定したときの散乱強度（ $I$ ）の対数を散乱ベクトル（ $k$ ）の対数に対してプロットしたグラフから  $\alpha_1$  および  $\alpha_2$  を求める方法を説明するための図である。

【書類名】 図面

【図 1】

図1 シリカ微粒子 ( $35 \text{ m}^2/\text{g}$ ) の散乱ベクトル  $k$  と  
X 線散乱強度  $I$  の両対数プロット



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体封止用樹脂の充填材を始め、研磨剤やインクジェット紙コート層等の充填材として使用する際に、粘度を高めることなく高充填でき、しかも、樹脂充填材としては、得られる成形体における強度発現が良好なシリカ微粒子を提供する。

【解決手段】 火炎中の反応で得られるシリカ微粒子であって、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下、BET比表面積が $20\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ で解析対象範囲 $50\text{nm}\sim 150\text{nm}$ のフラクタル形状パラメータ $\alpha_1$ 、解析対象範囲 $150\text{nm}\sim 353\text{nm}$ のフラクタル形状パラメータ $\alpha_2$ が下記範囲を満足することを満足する。

$$-0.0068S + 2.548 \leq \alpha_1 \leq -0.0068S + 3.748 \quad (1)$$

$$-0.0011S + 1.158 \leq \alpha_2 \leq -0.0011S + 2.058 \quad (2)$$

(式中、Sは、シリカ微粒子のBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を示す。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003182]

1. 変更年月日 1994年 4月 6日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 山口県徳山市御影町1番1号  
氏 名 株式会社トクヤマ
2. 変更年月日 2003年 4月23日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 山口県周南市御影町1番1号  
氏 名 株式会社トクヤマ